

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

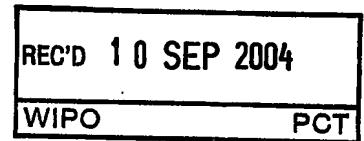
30.06.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 7月 1日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-270225
[ST. 10/C]: [JP 2003-270225]

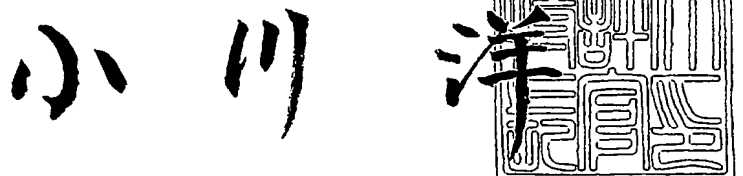


出 願 人
Applicant(s): ステラケミファ株式会社
大塚化学株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 8月26日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office



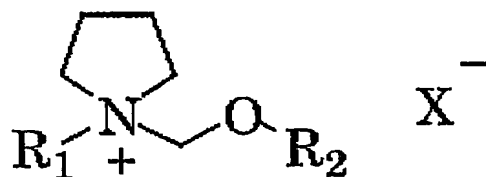
【書類名】 特許願
【整理番号】 HCl029
【提出日】 平成15年 7月 1日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C07C217/00
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府泉大津市臨海町 1 丁目 4 1 番地ステラケミファ株式会社内
 【氏名】 西田 哲郎
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府泉大津市臨海町 1 丁目 4 1 番地ステラケミファ株式会社内
 【氏名】 田代 康貴
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府泉大津市臨海町 1 丁目 4 1 番地ステラケミファ株式会社内
 【氏名】 富崎 恵
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府泉大津市臨海町 1 丁目 4 1 番地ステラケミファ株式会社内
 【氏名】 山本 雅士
【発明者】
 【住所又は居所】 徳島県徳島市川内町加賀州野 4 6 3 大塚化学株式会社研究技術
 センター内
 【氏名】 鍋島 亮浩
【発明者】
 【住所又は居所】 徳島県徳島市川内町加賀州野 4 6 3 大塚化学株式会社研究技術
 センター内
 【氏名】 徳田 弘晃
【特許出願人】
 【識別番号】 000162847
 【氏名又は名称】 ステラケミファ株式会社
【特許出願人】
 【識別番号】 302060306
 【氏名又は名称】 大塚化学株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100088096
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 福森 久夫
 【電話番号】 03-3261-0690
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 007467
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9722036

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

式 (1) で表される第 4 級アンモニウム塩。

【化 1】



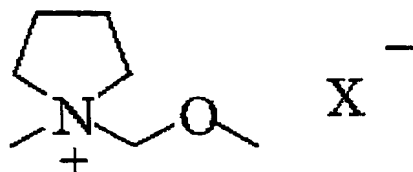
... (1)

(式中、 R_1 は、炭素 1 から 4 の直鎖又は分岐のアルキル基を示し、 R_2 は、メチル基あるいはエチル基を示す。 X^- は、含フッ素アニオンを示す。)

【請求項 2】

式 (2) で表される第 4 級アンモニウム塩。

【化 2】



... (2)

(式中、 X^- は、含フッ素アニオンを示す。)

【請求項 3】

アニオン成分 X^- が、 $CF_3SO_3^-$ 、 $N(CF_3SO_2)_2^-$ 、 $N(CF_3CF_2SO_2)_2^-$ 、 $C(CF_3SO_2)_3^-$ 、 $N(CF_3SO_2)(CF_3CO)^-$ 、 BF_4^- 、 PF_6^- のいずれかであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の第 4 級アンモニウム塩。

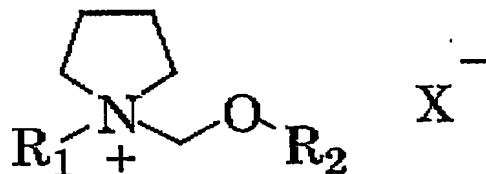
【請求項 4】

アニオン成分 X^- が、 $N(CF_3SO_2)_2^-$ あるいは BF_4^- であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の第 4 級アンモニウム塩。

【請求項 5】

式 (3) で表される電解質。

【化 3】



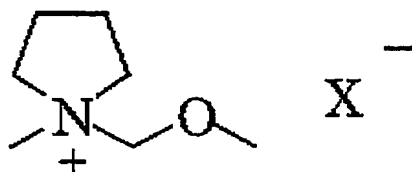
... (3)

(式中、 R_1 は、炭素 1 から 4 の直鎖又は分岐のアルキル基を示す。 R_2 は、メチル基あるいはエチル基を示す。 X^- は、含フッ素アニオンを示す。)

【請求項 6】

式 (4) で表される電解質。

【化 4】



... (4)

(式中、 X^- は、含フッ素アニオンを示す。)

【請求項 7】

アニオン成分 X^- が、 $CF_3SO_3^-$ 、 $N(CF_3SO_2)_2^-$ 、 $N(CF_3CF_2SO_2)_2^-$ 、 $C(CF_3SO_2)_3^-$ 、 $N(CF_3SO_2)(CF_3CO)^-$ 、 BF_4^- 、 PF_6^- のいずれかであることを特徴とする請求項 5 または 6 に記載の電解質。

【請求項 8】

アニオン成分 X^- が、 $N(CF_3SO_2)_2^-$ あるいは BF_4^- であることを特徴とする請求項 5 または 6 に記載の電解質。

【請求項 9】

請求項 5～8 のいずれか 1 項記載の電解質のうち少なくとも 1 種類以上を含むことを特徴とする電気化学デバイス用電解液。

【請求項 10】

請求項 5～8 のいずれか 1 項記載の電解質のうち少なくとも 1 種類以上を有機溶媒に電解質濃度が 0.1M 以上になるように溶解したことを特徴とする電気化学デバイス用電解液。

【請求項 11】

請求項 5～8 のいずれか 1 項記載の電解質以外の電解質を添加したことを特徴とする請求項 9 または 10 記載の電気化学デバイス用電解液。

【請求項 12】

請求項 9～11 のいずれか 1 項記載の電気化学デバイス用電解液を用いたことを特徴とする電気化学デバイス。

【請求項 13】

前記電気化学デバイスが電気二重層キャパシタ又は二次電池であることを特徴とする請求項 12 記載の電気化学デバイス。

【書類名】明細書

【発明の名称】第4級アンモニウム塩および電解質並びに電気化学デバイス

【技術分野】

【0001】

本発明は、第4級アンモニウム塩および電解質並びに電気化学デバイスに係る。詳しくは、有機溶媒に対する溶解性に優れ、低温環境下（0℃）でも塩の析出が生じる心配がなく耐電圧、電気伝導性に優れた電解質としても使用できる機能性材料に関する。

【背景技術】

【0002】

【特許文献1】特開平3-58526号公報

【特許文献2】特許第2981545号公報

【特許文献3】WO 02/076924号公報

【非特許文献1】Ue et al., J. Electrochem. Soc. 141(2989) 1994

【0003】

近年、バッテリーやキャパシタをはじめとする電気化学デバイスの出力密度、エネルギー密度向上の要求が高まっており、耐電圧性の観点から電解液は水系よりも有機系が多用されてきている。有機電解液としてはプロピレンカーボネートなどの有機溶媒にアルカリ金属塩や固体アンモニウム塩を溶解させた例が挙げられ、前者はリチウムイオン電池用の電解液として、後者は電気二重層キャパシタ用の電解液として使用されている。有機電解液は水系に比べて電気伝導性が劣っており、電気伝導性を向上するために有機溶媒や電解質に関する研究が数多くおこなわれてきた。この結果、特許文献1（特開平3-58526号公報）では電気二重層キャパシタの電解質として非対称型アンモニウム塩が示されている。テトラアルキルアンモニウム塩の種類と電気伝導性に関してはUe et al., J. Electrochem. Soc. 141(2989)1994で詳細に検討されており、現状ではテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートやトリエチルメチルアンモニウムテトラフルオロボレートが用いられている。

【0004】

こうした固体状電解質を溶媒に溶解させた非水電解液では、電解液の電気伝導性は電解質の濃度とともに変化する。濃度の上昇とともに電解液中のイオン濃度が増加することによって電気伝導度が増加するがやがて極大点に達する。電気伝導度が極大点に達し減少し始めるのは電解液中にイオンの数が増すにつれて、溶媒-イオン、イオン-イオン間の相互作用の増大によって電解質が解離しにくくなり、同時に電解液の粘度が増加するためと考えられている。電解質濃度がさらに増加するとそれ以上解離できなくなり、電解質濃度が飽和する。したがって電解質濃度を高めようとした場合には電解質が溶解しにくくなるといった問題があった。また高濃度の電解質を溶解させた電解液を低温環境下で使用すると塩の析出が生じ、電解液の電気伝導性が悪くなってしまうといった問題も生じる。

さらに、このような電解液は可燃性の有機溶媒を使用しているため、例えば車載用としての応用を検討した場合、安全性に劣るという欠点が生じてしまう。

【0005】

近年、融点を常温近傍にもつ塩、或いは融点が常温以下である塩（常温溶融塩）が見出されている。こうした塩は常温において固体であっても通常の電解質に比べて高濃度に有機溶媒に溶解することが知られている。また常温溶融塩は特定の有機溶媒とは任意の割合でまざり合う。それゆえ、従来の固体状電解質を有機溶媒に溶解しても達成できなかった高濃度の電解液が得られ、しかも高濃度でありながら低温環境下でも塩が析出するといった問題が生じにくい。さらに常温溶融塩は塩そのものが液体であるため、塩単体を電解液として使用することも可能である。

【0006】

一方、常温溶融塩は液体でありながら、イオンのみからなることから蒸気圧が低く難燃性であることが知られている。それゆえ、常温溶融塩を有機溶媒に高濃度に溶解することにより、電解液を難燃化することが可能である。

【0007】

代表的な常温溶融塩として1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート (EMI・BF₄) が挙げられる。EMI・BF₄ は高い電気伝導性をもちリチウム二次電池や電気二重層キャパシタをはじめとする電気化学デバイスへの応用が検討されてきた。しかしながら、イミダゾリウム塩の電気化学的安定性は4V程度であり、応用の幅が広がらない状況である。

【0008】

近年、より広い電位範囲で安定な常温溶融塩が検討されている。例えば、特許文献2 (特許第2981545号公報) に示されるようなカチオン成分に脂肪族アンモニウム系の骨格を持つ常温溶融塩は5.8V以上の耐電圧を有しリチウム二次電池への適用が可能であるとされている。しかしながら、脂肪族アンモニウム骨格をカチオン成分にもつ常温溶融塩は一般に粘性が高く、電気伝導度が低いという欠点がある。有機溶媒と混合することによって電気伝導性の改善は見られるが、従来の固体状電解質を有機溶媒に溶解した電解液が示す電気伝導性には及んでいない。

【0009】

特許文献3 (W0 02/076924号公報) には、アルコキシアルキル基を導入した脂肪族アンモニウム塩は非水系有機溶媒への溶解性に優れ、低温時における塩の析出が起こりにくいことが記載されている。しかし、この技術においては必ずしも高い電気伝導性が得られていない。また、この明細書の中では幅広い脂肪族骨格に関する記述があり、中でも特に好ましい脂肪族カチオンの構造としてジエチルメチルメトキシエチルアンモニウムが挙げられている。しかしながら数多く存在する骨格の中でジエチルメチルメトキシエチルアンモニウムカチオンが特に好ましいとは判断し得ないし、本構造でも満足する電気伝導性は得られていない。現在のところ室温(25℃)において5.0mS/cmを超えるといった高電気伝導性を持つ脂肪族系の常温溶融塩は見いだされていない。

【0010】

さらに、ジエチルメチルメトキシエチルアンモニウムをカチオンとする常温溶融塩を有機溶媒に溶解させた場合においても、従来の固体状電解質(例えば、トリエチルメチルアンモニウムテトラフルオロボレートなど)を有機溶媒に溶解した電解液が示す電気伝導度には及んでいない。

【発明の開示】

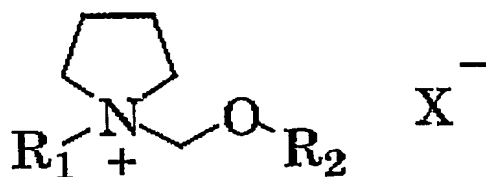
【0011】

本発明者らは、電気伝導性の向上という課題を解決できる新規化学物質を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、一般式(1)で表されるN, O-アセタール骨格構造を分子内に持つカチオンが、高い電気伝導性を持ち、中でも特にピロリジン骨格とN, O-アセタール基を持つアンモニウムカチオンが電気伝導性、耐電圧に優れることを見出した。

【0012】

すなわち、本発明は、一般式(1)で表される第4級アンモニウム塩であり電解質である。

【化5】



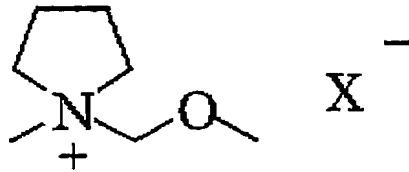
... (1)

(式中、R₁ は、炭素1から4の直鎖又は分岐のアルキル基を示し、R₂ は、メチル基あるいはエチル基を示す。X⁻ は、含フッ素アニオンを示す。)

【0013】

また、式(2)で表される第4級アンモニウム塩であり電解質である。

【化6】



・・・(2)

(式中、X⁻は、含フッ素アニオンを示す。)

【0014】

本発明の電解質を使用すれば低温環境下(例えば0℃あるいはそれ以下)でも電解質の析出が生じる心配はなく、耐電圧、電気伝導性に優れた電解液を提供することができる。特に本発明の電解質を有機溶媒に溶解した場合には、従来の固体状電解質を有機溶媒に溶解した電解液に匹敵する電気伝導性をもち、高濃度な電解質を含んだ電解液を提供することができる。その結果、高電圧、高放電容量、大電流放電性能を有する電気化学デバイスが得られる。

【0015】

なお、従来の技術の欄で述べたように、特許文献3(WO 02/076924号公報)には、アルコキシアルキル基を導入した脂肪族アンモニウム塩は非水系有機溶媒への溶解性に優れ、低温時における塩の析出が起こりにくいことが記載されている。この明細書の中では幅広い脂肪族骨格に関する記述があり、中でも特に好ましい脂肪族カチオンの構造としてジエチルメチルメトキシエチルアンモニウムが挙げられている。しかしながら数多く存在する骨格の中でジエチルメチルメトキシエチルアンモニウムカチオンが特に好ましいとは判断し得ないし、本構造でも高い電気伝導性は得られていない。特許文献3の明細書に記載されているメトキシ基とN原子間にエチレン基を挟んだ、いわゆる通常のエーテル結合タイプでは満足する電気伝導度が得られず、本発明のN，O-アセタール構造が高い電気伝導度を示している。これはNとメトキシ基のあいだにエチレン基を挟む通常のエーテル構造では、メトキシ基の電子供与効果(以後、I効果と記載する)が弱く、N上のカチオン電荷の分散が不十分で、安定なカチオンと成り得ていないと考えられる。局在化した不安定なカチオンはアニオンと相互作用しやすく電気伝導性を低下させてしまう要因となってしまう。メトキシ基の持つI効果は本発明のようなN，O-アセタール構造で最も効果を得やすく、I効果によりN上のカチオン電荷が分散、安定化されたことで、高い電気伝導性が達成できたと考えられる。一般的にI効果はメチレン、エチレンといった炭素数の増加に対し、1つの炭素の増加で約45%減少するといわれている。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下に本発明の実施の形態を説明する。

【0017】

本発明は一般式(1)で表される第4級アンモニウム塩であり、第4級アンモニウムカチオンと含フッ素アニオンとから構成される。第4級アンモニウムカチオンの具体例としてはN-メチル-N-メトキシメチルピロリジニウムカチオン、N-エチル-N-メトキシメチルピロリジニウムカチオン、N-メトキシメチル-N-n-プロピルピロリジニウムカチオン、N-メトキシメチル-N-i s o-プロピルピロリジニウムカチオン、N-n-ブチル-N-メトキシメチルピロリジニウムカチオン、N-i s o-ブチル-N-メトキシメチルピロリジニウムカチオン、N-t e r t-ブチル-N-メトキシメチルピロリジニウムカチオン、N-エトキシメチル-N-メチルピロリジニウムカチオン、N-エ

チルーN-エトキシメチルピロリジニウムカチオン、N-エトキシメチルーN-n-プロピルピロリジニウムカチオン、N-エトキシメチルーN-isopropylピロリジニウムカチオン、N-n-ブチルーN-エトキシメチルピロリジニウムカチオン、N-isopropylチルーN-エトキシメチルピロリジニウムカチオン、N-tert-ブチルーN-エトキシメチルピロリジニウムカチオンなどが挙げられ、より好ましくはN-メチルーN-メトキシメチルピロリジニウムカチオン、N-エチルーN-メトキシメチルピロリジニウムカチオン、N-エトキシメチルーN-メチルピロリジニウムカチオンなどが挙げられる。含フッ素アニオンの具体例としては、例えば CF_3SO_3^- 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2^-$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3^-$ 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{CO})^-$ 、 BF_4^- 、 PF_6^- などが挙げられ、好ましくは CF_3SO_3^- 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2^-$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3^-$ などが挙げられ、より好ましくは $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 、 BF_4^- 、 PF_6^- などが挙げられる。特に好ましいのは $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 、 BF_4^- である。これらのカチオン成分とアニオン成分との組み合わせからなる塩のうち特に優れているのはN-メチルーN-メトキシメチルピロリジニウムテトラフルオロボレート、N-エチルーN-メトキシメチルピロリジニウムテトラフルオロボレート、N-エトキシメチルーN-メチルピロリジニウムテトラフルオロボレート、N-メチルーN-メトキシメチルピロリジニウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミド、N-エチルーN-メトキシメチルピロリジニウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミド、N-エトキシメチルーN-メチルピロリジニウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミドである。

【0018】

本発明で得られる電解質は、常温で液状を示す常温熔融塩として、電解質そのものを電解液として用いることができる。この場合、1種類を単独で用いてもよく、また2種類以上を混合して用いてもよい。

本発明で得られる電解質は適当な溶媒に混合して用いてもよく、溶媒として環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、リン酸エステル、環状エーテル、鎖状エーテル、ラクトン化合物、鎖状エステル、ニトリル化合物、アミド化合物、スルホン化合物などが挙げられる。例えば、以下の化合物が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0019】

環状炭酸エステルとしては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどが挙げられ、鎖状炭酸エステルとしては、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどが挙げられる。リン酸エステルとしてはリン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸エチルジメチル、リン酸ジエチルメチルなどが挙げられる。環状エーテルとしてはテトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどが挙げられ、鎖状エーテルとしてはジメトキシエタンなどが挙げられる。ラクトン化合物としてはγ-ブチロラクトンなどが挙げられる。鎖状エステルとしては、メチルプロピオネート、メチルアセテート、エチルアセテート、メチルホルメートなどが挙げられる。ニトリル化合物としてはアセトニトリルなどが挙げられ、アミド化合物としてはジメチルフォルムアミドなどが挙げられる。これらの溶媒は1種類でも2種類以上を混合してもよい。

【0020】

本発明の電解質を溶媒と混合した際、電解質濃度は0.1M以上であることが好ましく、より好ましくは0.5Mであり、さらに好ましいのは1M以上である。0.1Mに満たない場合には電気伝導性が低くなり、電気化学デバイスの性能を低下させてしまう。また上限濃度は電解質の析出および分離を生じない限り限定しない。

【0021】

本発明の電解質は本発明以外の電解質と混合使用することができる。本発明の電解質と混合して使用する電解質としては、たとえばアルカリ金属塩、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩などが挙げられ、これらの電解質のうち1種類でも、二種類以上を併用し、混合して使用してもよい。アルカリ金属塩としては、リチウム塩、ナトリウム塩、カリ

ウム塩が挙げられ、例えば、6フッ化リン酸リチウム、硼フッ化リチウム、過塩素酸リチウム、トリフロロメタンスルホン酸リチウム、スルフォニルイミドリチウム、スルフォニルメチドリチウムなどが挙げられるがこれらに限定するものではない。ナトリウム塩としては6フッ化リン酸ナトリウム、硼フッ化ナトリウム、過塩素酸ナトリウム、トリフルオロメタンスルホン酸ナトリウム、スルフォニルイミドナトリウム、スルフォニルメチドナトリウムなどが挙げられる。カリウム塩としては6フッ化リン酸カリウム、硼フッ化カリウム、過塩素酸カリウム、トリフルオロスルホン酸カリウム、スルフォニルイミドカリウム、スルフォニルメチドカリウムなどが挙げられるがこれらに限定するものではない。

【0022】

4級アンモニウム塩としては、テトラアルキルアンモニウム塩、イミダゾリウム塩、ピラゾリウム塩、ピリジニウム塩、トリアゾリウム塩、ピリダジニウム塩などが挙げられるがこの限りではない。テトラアルキルアンモニウム塩としては、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート、テトラメチルアンモニウムテトラフルオロボレート、テトラプロピルアンモニウムテトラフルオロボレート、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート、トリエチルメチルアンモニウムテトラフルオロボレート、トリメチルエチルアンモニウムテトラフルオロボレート、ジメチルジエチルアンモニウムテトラフルオロボレート、トリメチルプロピルアンモニウムテトラフルオロボレート、トリメチルブチルアンモニウムテトラフルオロボレート、ジメチルエチルプロピルアンモニウムテトラフルオロボレート、メチルエチルプロピルブチルアンモニウムテトラフルオロボレート、N,N-ジメチルピロリジニウムテトラフルオロボレート、N-エチル-N-メチルピロリジニウムテトラフルオロボレート、N-メチル-N-プロピルピロリジニウムテトラフルオロボレート、N-エチル-N-プロピルピロリジニウムテトラフルオロボレート、N,N-ジメチルペリジニウムテトラフルオロボレート、N-メチル-N-エチルペリジニウムテトラフルオロボレート、N-メチル-N-プロピルペリジニウムテトラフルオロボレート、N-エチル-N-プロピルペリジニウムテトラフルオロボレート、N,N-ジメチルモルホリニウムテトラフルオロボレート、N-メチル-N-エチルモルホリニウムテトラフルオロボレート、N-メチル-N-プロピルモルホリニウムテトラフルオロボレート、N-エチル-N-プロピルモルホリニウムテトラフルオロボレートなどが挙げられるがこれらの限りではない。イミダゾリウム塩としては、1,3-ジメチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1,3-ジエチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1,2-ジメチル-3-エチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1,2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムテトラフルオロボレートなどが挙げられるがこれらの限りではない。ピラゾリウム塩としては1,2-ジメチルピラゾリウムテトラフルオロボレート、1-メチル-2-エチルピラゾリウムテトラフルオロボレート、1-プロピル-2-メチルピラゾリウムテトラフルオロボレート、1-メチル-2-ブチルピラゾリウムテトラフルオロボレートなどが挙げられるがこれらの限りではない。ピリジニウム塩としてはN-メチルピリジニウムテトラフルオロボレート、N-エチルピリジニウムテトラフルオロボレート、N-プロピルピリジニウムテトラフルオロボレート、N-ブチルピリジニウムテトラフルオロボレートなどが挙げられるがこれらの限りではない。トリアゾリウム塩としては、1-メチルトリアゾリウムテトラフルオロボレート、1-エチルトリアゾリウムテトラフルオロボレート、1-プロピルトリアゾリウムテトラフルオロボレート、1-ブチルトリアゾリウムテトラフルオロボレートなどが挙げられるがこれらの限りではない。ピリダジニウム塩としては1-メチルピリダジニウムテトラフルオロボレート、1-エチルピリダジニウムテトラフルオロボレート、1-プロピルピリダジニウムテトラフルオロボレート、1-ブチルピリダジニウムテトラフルオロボレートなどが挙げられるがこれらの限りではない。

【0023】

4級ホスホニウム塩としては、テトラエチルホスホニウムテトラフルオロボレート、テトラメチルホスホニウムテトラフルオロボレート、テトラプロピルホスホニウムテトラフルオロボレート、テトラブチルホスホニウムテトラフルオロボレート、トリエチルメチル

ホスホニウムテトラフルオロボレート、トリメチルエチルホスホニウムテトラフルオロボレート、ジメチルジエチルホスホニウムテトラフルオロボレート、トリメチルプロピルホスホニウムテトラフルオロボレート、トリメチルブチルホスホニウムテトラフルオロボレート、ジメチルエチルプロピルホスホニウムテトラフルオロボレート、メチルエチルプロピルブチルホスホニウムテトラフルオロボレートなどが挙げられるがこれらに限定するものではない。これらは1種でも2種以上を併用してもよい。

【0024】

本発明の電解質と混合使用する上記電解質の混合濃度は電解質の析出および分離を生じない限り限定しない。

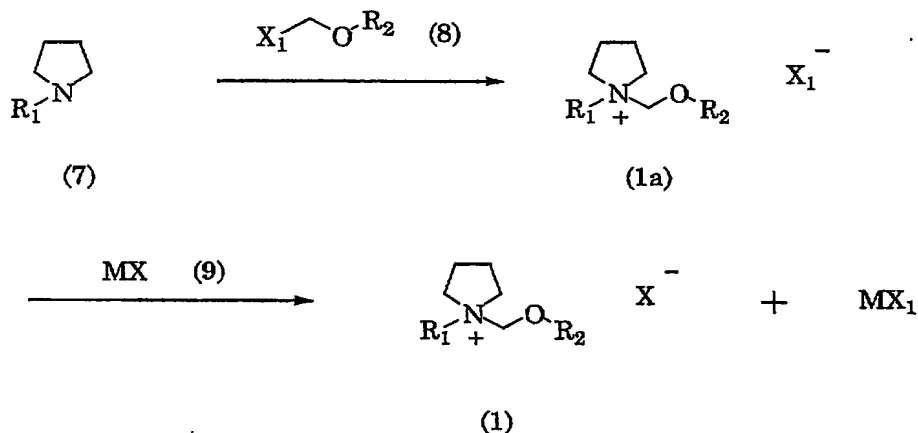
【0025】

本発明(1)の第4級アンモニウム塩は種々の方法で製造される。その代表的な合成方法を下記反応式-1及び反応式-2で示す。

【0026】

反応式-1に示す製造方法

【化7】



【0027】

一般式(7)のアルキルピロリジン(R₁は上記と同じ)と一般式(8)の化合物(R₂は上記と同じでX₁はCl、Br、Iなどを示す)とを反応させることにより、一般式(1a)で表される第4級アンモニウム塩が製造され、次いで得られる一般式(1a)で表される第4級アンモニウム塩と一般式(9)で表される化合物とを反応させることにより、XがX₁以外のXを示す一般式(1)で表される第4級アンモニウム塩が製造される。一般式(9)においてMで示される原子はH又はNa、K、Li等のアルカリ金属原子、Ca、Mg、Ba等のアルカリ土類金属原子、Ag等の金属原子を含む。XはCF₃SO₃、N(CF₃SO₂)₂、N(CF₃CF₂SO₂)₂、C(CF₃SO₂)₃、N(CF₃SO₂)(CF₃CO)、BF₄、PF₆などを示す。

【0028】

一般式(7)のアルキルピロリジンと一般式(8)の化合物とを反応させることにより、本発明の一般式(1a)で表される第4級アンモニウム塩が製造される。

【0029】

出発原料として用いられる一般式(7)のアルキルピロリジンと一般式(8)で表される化合物はいずれも公知物質である。一般式(7)のアルキルピロリジンとしてはメチルピロリジン、エチルピロリジン、n-プロピルピロリジン、iso-プロピルピロリジン、n-ブチルピロリジン、iso-ブチルピロリジン、tert-ブチルピロリジンなどが挙げられる。一般式(8)の化合物としてはクロロメチルメチルエーテル、プロモメチルメチルエーテル、ヨードメチルメチルエーテル、クロロメチルエチルエーテル、プロモメチルエチルエーテル、ヨードメチルエチルエーテルなどが挙げられ、両者の反応は適当な溶媒中で行われる。

【0030】

用いられる溶媒としては、一般式(7)のアルキルピロリジン及び一般式(8)の化合物を溶解し得、反応に悪影響を及ぼさない溶媒である限り、公知のものを広く使用できる。このような溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、*tert*-ブタノール等の低級アルコール、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等のエーテル、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン等の脂肪族炭化水素、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素等が挙げられる。これらの中でも、トルエン等の芳香族炭化水素、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素が好ましい。斯かる溶媒は、1種単独で又は2種以上混合して使用できる。

【0031】

一般式(7)のアルキルピロリジンと一般式(8)の化合物との使用割合としては、通常前者1モルに対して後者を通常0.5~5モル、好ましくは0.9~1.2モル使用する。

【0032】

一般式(7)のアルキルピロリジンと一般式(8)の化合物との反応は、通常-10~25℃において行われ、一般に数時間~24時間程度で完結する。

上記で得られる一般式(1a)で表される第4級アンモニウム塩と一般式(9)の化合物との反応は、通常塩交換反応により行われる。

【0033】

出発原料として用いられる一般式(9)の化合物は公知化合物であり、例えば、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Na}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{K}$ 、 $\text{HN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{NaN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{KN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{HN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{NaN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{KN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{HC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{NaC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{KC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{HN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{CO})$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{CO})$ 、 $\text{NaN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{CO})$ 、 $\text{KN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{CO})$ 、 HBF_4 、 LiBF_4 、 NaBF_4 、 KBF_4 、 AgBF_4 、 HPF_6 、 LiPF_6 、 NaPF_6 、 KPF_6 などが挙げられる。

【0034】

この反応は適当な溶媒中で行われる。使用される溶媒としては、一般式(1a)の第4級アンモニウム塩及び一般式(9)の化合物を溶解し得、反応に悪影響を及ぼさない溶媒である限り、公知のものを広く使用できる。このような溶媒としては、例えば、水又はジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、*tert*-ブタノール等の低級アルコール、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等の非プロトン性極性溶媒が挙げられる。これらの中でも、メタノール等の低級アルコール類、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素、水が好ましい。これらの溶媒は、1種単独で又は2種以上混合して使用できる。

【0035】

一般式(1a)の第4級アンモニウム塩と一般式(9)の化合物との使用割合としては、通常前者1モルに対して後者を通常0.5~5モル、好ましくは0.9~1.2モル使用する。

【0036】

一般式(1a)の第4級アンモニウム塩と一般式(9)の化合物との反応は、通常速やかに進行するので、例えば、両者を溶媒に溶解した溶液を室温付近で10分~2時間程度放置しておくだけでよい。

【0037】

上記各反応で得られる目的物は、通常分離手段、例えば、濃縮、洗浄、有機溶媒抽出、クロマトグラフィー、再結晶等の慣用の単離及び精製手段により、反応混合物から容易に単離、精製される。

【0038】

一般式(1a)の第4級アンモニウム塩からXがBF₄を示す一般式(1)の第4級アンモニウム塩を製造する場合の反応条件を具体的に示すと、一般式(1a)の第4級アンモニウム塩を上記低級アルコールに溶解し、この溶液に所定量の硼フッ化水素酸、硼フッ化銀等のフッ化硼素塩を添加し、室温付近で30分程度放置する。反応により生成するハロゲン化水素を留去し、またハロゲン化銀等のハロゲン塩を濾別し、濾液を減圧濃縮し、乾燥することにより、目的化合物を単離することができる。尚、ハロゲン化水素の留去には、公知の方法、例えば、N₂バブリングによる留去、減圧による留去等を適用できる。

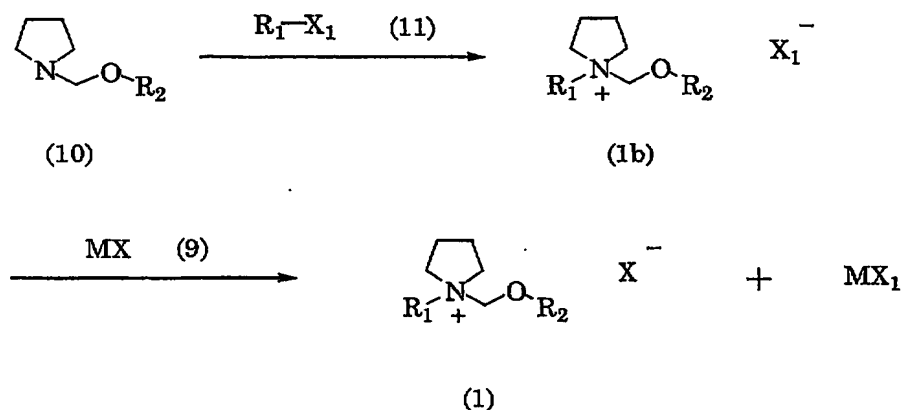
【0039】

一般式(1a)の第4級アンモニウム塩からXがN(SO₂CF₃)₂⁻を示す一般式(1)の第4級アンモニウム塩を製造する場合の反応条件を具体的に示すと、一般式(1a)の第4級アンモニウムを水に溶解し、この溶液に所定量のビストリフルオロメタンスルホンイミドのアルカリ金属塩(ビストリフルオロメタンスルホンイミドのリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等)を添加し、0~25℃で30分放置する。生成する目的物を適当な溶媒(例えば、ジクロロメタン、クロロホルム、酢酸エチル等)で抽出し、抽出液を水で洗浄した後、減圧濃縮し、乾燥することにより、目的化合物を単離することができる。

【0040】

反応式-2に示す製造方法

【化8】



一般式(10)のアルコキシピロリジン(R₂は上記と同じ)と一般式(11)の化合物(R₁及びX₁は上記と同じ)とを反応させることにより、一般式(1b)で表される第4級アンモニウム塩が製造され、次いで得られる一般式(1b)で表される第4級アンモニウム塩と一般式(9)で表される化合物(M及びXは上記と同じ)とを反応させることにより、XがX₁以外のXを示す一般式(1)で表される第4級アンモニウム塩が製造される。

【0041】

一般式(10)のアルコキシピロリジンと一般式(11)の化合物とを反応させることにより、本発明の一般式(1b)で表される第4級アンモニウム塩が製造される。

出発原料として用いられる一般式(10)のアルコキシピロリジンは公知の手法によって合成できる。例えばC.M. McLeod und G.M. Robinson, J. Chem. Soc. 119, 1470(1921). G.M. Robinson und R. Robinson, J. Chem. Soc. 123, 532(1923). Stewert, T.D;Bradly, W.E. J. Am. Chem. Soc. 1932, 54, 4172-4183. に例示されている。

【0042】

一般式(10)のアルコキシピロリジンの一般的な合成方法は原料にピロリジン、ホルムアルデヒド、アルコール、炭酸アルカリを用いて合成する。使用割合はピロリジン1モルに対し、ホルムアルデヒドを0.5~3.0モル、好ましくは0.6~1.5モル使用し、アルコールを0.5~3.0モル、好ましくは2.0~3.0モル使用し、炭酸アルカリを0.2~3.0モル、好ましくは0.4~1.0モル使用して行う。反応温度は-5~25℃で、反応時間は数時間~24時間程度で終了する。目的物は抽出、精留により単離できる。

【0043】

一般式(11)で表させる化合物は公知物質であり、例えばメチルアイオダイド、エチルアイオダイド、エチルブロマイド、*n*-プロピルクロライド、*n*-プロピルブロマイド、*n*-プロピルアイオダイド、*iso*-プロピルクロライド、*iso*-プロピルブロマイド、*iso*-プロピルアイオダイド、*n*-ブチルクロライド、*n*-ブチルブロマイド、*n*-ブチルアイオダイド、*iso*-ブチルクロライド、*iso*-ブチルブロマイド、*iso*-ブチルアイオダイド、*tert*-ブチルクロライド、*tert*-ブチルブロマイド、*tert*-ブチルアイオダイドなどが挙げられる。一般式(10)のアルキルピロリジンと一般式(11)の化合物との反応は適当な溶媒中で行われる。

【0044】

用いられる溶媒としては、一般式(10)のアルキルピロリジン及び一般式(11)の化合物を溶解し得、反応に悪影響を及ぼさない溶媒である限り、公知のものを広く使用できる。このような溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、*tert*-ブタノール等の低級アルコール、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等のエーテル、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン等の脂肪族炭化水素、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素等が挙げられる。これらの中でも、トルエン等の芳香族炭化水素、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素が好ましい。斯かる溶媒は、1種単独で又は2種以上混合して使用できる。

【0045】

一般式(10)のアルコキシピロリジンと一般式(11)の化合物との使用割合としては、通常前者1モルに対して後者を通常0.5~5モル、好ましくは0.9~1.2モル使用する。

一般式(10)のアルコキシピロリジンと一般式(11)の化合物との反応は、通常、40~100℃において行われ、一般に24時間~72時間程度で完結する。

【0046】

上記で得られる一般式(1b)で表される第4級アンモニウム塩と一般式(9)の化合物との反応は、通常塩交換反応により行われる。

この反応は適当な溶媒中で行われる。使用される溶媒としては、一般式(1b)の第4級アンモニウム塩及び一般式(9)の化合物を溶解し得、反応に悪影響を及ぼさない溶媒である限り、公知のものを広く使用できる。このような溶媒としては、例えば、水又はジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、*tert*-ブタノール等の低級アルコール、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等の非プロトン性極性溶媒が挙げられる。これらの中でも、メタノール等の低級アルコール類、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素、水が好ましい。これらの溶媒は、1種単独で又は2種以上混合して使用される。

【0047】

一般式(1b)の第4級アンモニウム塩と一般式(9)の化合物との使用割合としては、通常前者1モルに対して後者を通常0.5~5モル、好ましくは0.9~1.2モル使用する。

【0048】

一般式(1b)の4級アンモニウム塩と一般式(9)の化合物との反応は、通常速やかに進行するので、例えば、両者を溶媒に溶解した溶液を25℃付近で10分～2時間程度放置しておくだけでよい。

【0049】

上記各反応で得られる目的物は、通常分離手段、例えば、濃縮、洗浄、有機溶媒抽出、クロマトグラフィー、再結晶等の慣用の単離及び精製手段により、反応混合物から容易に単離、精製される。

【0050】

一般式(1b)の第4級アンモニウム塩からXが BF_4 を示す一般式(1)の第4級アンモニウム塩を製造する場合の反応条件を具体的に示すと、一般式(1b)の第4級アンモニウム塩を上記低級アルコールに溶解し、この溶液に所定量の硼フッ化水素酸、硼フッ化銀等のフッ化硼素塩を添加し、室温付近で30分程度放置する。反応により生成するハロゲン化水素を留去し、またハロゲン化銀等のハロゲン塩を濾別し、濾液を減圧濃縮し、乾燥することにより、目的化合物を単離することができる。尚、ハロゲン化水素の留去には、公知の方法、例えば、 N_2 バブリングによる留去、減圧による留去等を適用できる。

【0051】

一般式(1b)の4級アンモニウム塩からXが $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ を示す一般式(1)の第4級アンモニウム塩を製造する場合の反応条件を具体的に示すと、一般式(1b)の第4級アンモニウムを水に溶解し、この溶液に所定量のビストリフルオロメタンスルホンイミドのアルカリ金属塩(ビストリフルオロメタンスルホンイミドのリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等)を添加し、0～25℃で30分放置する。生成する目的物を適当な溶媒(例えば、ジクロロメタン、クロロホルム、酢酸エチル等)で抽出し、抽出液を水で洗浄した後、減圧濃縮し、乾燥することにより、目的化合物を単離することができる。

【0052】

本発明の電解質およびこれを含有する電解液は良好な電気伝導性を有し、有機溶媒に対する溶解性に優れ、低温環境下においても、電解質が析出する心配を必要とせず、電気化学デバイスの電解液として好適である。電気化学デバイスとしては、例えば、電気二重層キャパシタ、二次電池、色素増感型太陽電池、エレクトロクロミック素子、コンデンサなどが例示されるがこの限りではない。特に好適な電気化学デバイスは電気二重層キャパシタ、二次電池である。

【実施例】

【0053】

以下に具体例を挙げ、本発明をさらに詳しく説明するが、発明の主旨を超えない限り本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0054】

(合成例1)

N-メチル-N-メトキシメチルピロリジニウムクロライドの合成

N-メチルピロリジン(試薬:東京化成製)30.0gを120gのトルエンに溶解し、窒素置換した。5℃下クロロメチルメチルエーテル(試薬:東京化成製)31.2gを1時間で滴下した。5℃にて1時間攪拌し、除々に昇温、室温にて10時間攪拌し、反応を終了した。反応液を濾別し、得られた固体を150gのトルエン、150gのアセトンにて洗浄した。減圧乾燥し53.7gの目的物(白色固体)を得た。

¹H-NMR (D_2O) δ ppm:

2.08 (br 4H), 2.96 (s 3H), 3.31 (m 2H), 3.47 (m 2H), 3.55 (s 3H), 4.50 (s 2H)

【0055】

(実施例1)

N-メチル-N-メトキシメチルピロリジニウムテトラフルオロボレータの合成

N-メチル-N-メトキシメチルピロリジニウムクロライド 15.0 g を MeOH 35 g に溶解し、30% HBF₄ のメタノール溶液 27.83 g を添加した。減圧下、塩化水素と過剰の HBF₄ を除き目的物（薄黄色液体）19.6 g を得た。

¹H-NMR (d-DMSO) δ ppm:

2.07 (br 4H), 3.00 (s 3H), 3.42 (m 4H), 3.60 (s 3H), 4.62 (s 2H)

【0056】

(実施例 2)

N-メチル-N-メトキシメチルピロリジニウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミドの合成

N-メチル-N-メトキシメチルピロリジニウムクロライド 15.0 g を水 85 g に溶解し、室温下、リチウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミド（試薬：Aldrich 製）26.9 g を添加した。30分攪拌した後、クロロホルムを添加し、抽出した。有機層は 50 g の水にて 15 回洗浄した後、減圧濃縮し、乾燥した。無色液体の目的物 33.4 g を得た。

¹H-NMR (CDCl₃) δ ppm:

2.08 (br 4H), 3.00 (s 3H), 3.42 (m 4H), 3.59 (s 3H), 4.63 (s 2H)

【0057】

(実施例 3)

N-メチル-N-メトキシメチルピロリジニウムテトラフルオロボレートの電気伝導度、耐電圧の測定をおこなった。

電気伝導度の測定には Radiometer 社製電気伝導度メーターを使用した。測定セルには Radiometer 社製 CDC641T を使用した。

耐電圧の測定には 3 極式電気化学セルを使用した。作用極として、 ϕ 1.0mm、電極面積 0.0079cm² のグラシーカーボン電極（BAS 株式会社製）、参照極として ϕ 0.5mm の銀ワイヤー（株式会社ニラコ製、純度 99.99%）、対極として ϕ 0.5mm×50mm の白金電極（BAS 株式会社製、11-2233）を使用した。リニアスイープボルタンメトリーをおこない、酸化電流密度および還元電流密度が 0.5mAcm⁻² になる電位を別々に調べた。これらの電位の差を耐電圧とした。なお電位の挿引印加速度は 50mVs⁻¹ とした。電気化学測定には北斗電工製、HZ-3000 を使用した。測定結果を表 1 に示した。

【0058】

(実施例 4)

実施例 1 と同様な手法にて N-メチル-N-メトキシメチルピロリジニウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミドの電気伝導度、耐電圧の測定をおこなった。

【0059】

(実施例 5)

N-メチル-N-メトキシメチルピロリジニウムテトラフルオロボレートとプロピレンカーボネートを種々濃度で混合し、混合溶液の電気伝導度を測定した。電気伝導度の測定は実施例 1 と同様におこなった。測定結果を表 2 に示した。

【0060】

(実施例 6)

N-メチル-N-メトキシメチルピロリジニウムテトラフルオロボレートとアセトニトリルを種々濃度で混合し、混合溶液の電気伝導度を測定した。電気伝導度の測定は実施例 1 と同様におこなった。測定結果を表 3 に示した。

【0061】

(実施例 7)

N-メチル-N-メトキシメチルピロリジニウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミドとプロピレンカーボネートを種々濃度で混合し、混合溶液の電気伝導度を測定した。電気伝導度の測定は実施例 1 と同様におこなった。測定結果を表 4 に示した。

【0062】

(比較例 1)

N-メチル-N-メトキシエチルピロリジニウムテトラフルオロボレートを合成し、実施例 1 と同様な測定をおこなった。測定結果を表 1 に示した。

【0063】

(比較例 2)

N-メチル-N-メトキシエチルピロリジニウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミドを合成し、実施例 1 と同様な測定をおこなった。測定結果を表 1 に示した。

【0064】

(比較例 3)

N-メチル-N-メトキシメチルピペリジニウムテトラフルオロボレートを合成し、実施例 1 と同様な測定をおこなった。測定結果を表 1 に示した。

【0065】

(比較例 4)

N-メチル-N-メトキシメチルピペリジニウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミドを合成し、実施例 1 と同様な測定をおこなった。測定結果を表 1 に示した。

【0066】

(比較例 5)

N-メチル-N-メトキシメチルモルフォリニウムテトラフルオロボレートを合成し、1Mのプロピレンカーボネート溶液を調製した。実施例 1 と同様な測定法で耐電圧を測定した。測定結果を表 1 に示した。

【0067】

(比較例 6)

N-メチル-N-メトキシメチルモルフォリニウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミドを合成し、実施例 1 と同様な測定をおこなった。測定結果を表 1 に示した。

【0068】

(比較例 7)

ジメチルエチルメトキシメチルアンモニウムテトラフルオロボレートを合成し、実施例 1 と同様な測定をおこなった。測定結果を表 1 に示した。

【0069】

(比較例 8)

ジメチルエチルメトキシメチルアンモニウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミドを合成し、実施例 1 と同様な測定をおこなった。測定結果を表 1 に示した。

【0070】

(比較例 9)

ジエチルメチルメトキシエチルアンモニウムテトラフルオロボレートを合成し、実施例 1 と同様な測定をおこなった。測定結果を表 1 に示した。

【0071】

(比較例 10)

ジエチルメチルメトキシエチルアンモニウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミドを合成し、実施例 1 と同様な測定をおこなった。測定結果を表 1 に示した。

【0072】

(比較例 11)

トリエチルメチルアンモニウムテトラフルオロボレートを合成し、1Mのプロピレンカーボネート溶液を調整した。実施例 1 と同様な測定法で耐電圧を測定した。測定結果を表 1 に示した。

【0073】

(比較例 12)

N-メチル-N-メトキシエチルピロリジニウムテトラフルオロボレートとプロピレンカーボネートを種々濃度で混合し、混合溶液の電気伝導度を測定した。電気伝導度の測定は実

施例 1 と同様におこなった。測定結果を表 5 に示した。

【0074】

(比較例 13)

N-メチル-N-メトキシエチルピロリジニウムテトラフルオロボレートとアセトニトリルを種々濃度で混合し、混合溶液の電気伝導度を測定した。電気伝導度の測定は実施例 1 と同様におこなった。測定結果を表 6 に示した。

【0075】

(比較例 14)

ジエチルメチルメトキシエチルアンモニウムテトラフルオロボレートとプロピレンカーボネートを種々濃度で混合し、混合溶液の電気伝導度を測定した。電気伝導度の測定は実施例 1 と同様におこなった。測定結果を表 7 に示した。

【0076】

(比較例 15)

トリエチルメチルアンモニウムテトラフルオロボレートとプロピレンカーボネートを種々濃度で混合し、混合溶液の電気伝導度を測定した。電気伝導度の測定は実施例 1 と同様におこなった。測定結果を表 8 に示した。

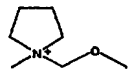
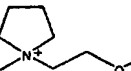
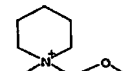
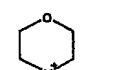
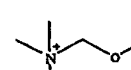
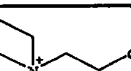
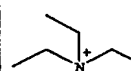
【0077】

(比較例 16)

トリメチルヘキシルアンモニウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミドとプロピレンカーボネートを種々濃度で混合し、混合溶液の電気伝導度を測定した。電気伝導度の測定は実施例 1 と同様におこなった。測定結果を表 9 に示した。

【0078】

【表 1】

	常温溶融塩		性状 (25℃)	伝導度 / mScm^{-1} (25℃)	耐電圧 / V
	カチオン成分	アニオン成分			
実施例 3		BF_4^-	液体	7.1	6.1
実施例 4		TFSI^-	液体	5.4	5.7
比較例 1		BF_4^-	液体	2.8	5.4
比較例 2		TFSI^-	液体	3.7	5.5
比較例 3		BF_4^-	液体	0.9	6.0
比較例 4		TFSI^-	液体	2.5	5.9
比較例 5		BF_4^-	固体	—	5.6
比較例 6		TFSI^-	液体	1.0	6.1
比較例 7		BF_4^-	液体	4.4	6.1
比較例 8		TFSI^-	液体	4.4	5.8
比較例 9		BF_4^-	液体	1.2	5.6
比較例 10		TFSI^-	液体	2.5	5.8
比較例 11		BF_4^-	固体	—	6.0

 BF_4^- (テトラフルオロボレート) TFSI^- (ビストリフルオロメタンスルフォニルイミド)

【0079】

【表2】

濃度 (%)	電気伝導度 /mScm ⁻¹ (25°C)
0	0
1.8	2.1
8.9	8.5
10	9.3
17.8	13.1
20	13.9
30	15.7
40	15.8
50	15.4
60	14.5
70	13.1
80	11.5
90	9.4
100	7.1

常温溶融塩：N-メチル-N-メトキシメチルピロリジニウムテトラフルオロボレート
混合溶媒：プロピレンカーボネート
【0080】

【表 3】

濃度 (%)	電気伝導度 /mScm ⁻¹ (25°C)
0	0
2.7	9.8
10	28.7
13.2	34.7
20	44.5
25	49.7
30	53.9
40	59.1
50	60.1
60	56.2
70	47.5
80	35.1
90	20.8
100	7.1

常温溶融塩：N-メチル-N-メトキシメチルピロリジニウムテトラフルオロボレート
混合溶媒：アセトニトリル
【0081】

【表 4】

濃度 (%)	電気伝導度 /mScm ⁻¹ (25°C)
0	0
3.6	1.9
10	5.0
16.8	7.7
20	8.8
30	11.3
40	12.4
50	12.5
60	11.8
70	10.7
80	9.4
90	7.8
100	5.4

常温溶融塩：N-メチル-N-メトキシメチルピロリジニウムビストリフルオロメタンシル
フォニルイミド

混合溶媒：プロピレンカーボネート

【0082】

【表 5】

濃度 (%)	電気伝導度 /mScm ⁻¹ (25°C)
0	0
10	8.9
20	12.2
30	13.2
40	13.0
50	11.8
60	10.1
70	8.2
80	6.3
90	4.5
100	2.8

常温溶融塩：N-メチル-N-メトキシエチルピロリジニウムテトラフルオロボレート
混合溶媒：プロピレンカーボネート

【0083】

【表 6】

濃度 (%)	電気伝導度 /mScm ⁻¹ (25°C)
0	0
10	27.2
20	41.7
30	49.2
40	51.9
50	50.3
60	44.8
70	36.0
80	25.3
90	14.1
100	2.8

常温溶融塩：N-メチル-N-メトキシエチルピロリジニウムテトラフルオロボレート
混合溶媒：アセトニトリル

【0084】

【表 7】

濃度 (%)	電気伝導度 /mScm ⁻¹ (25°C)
0	0
10	8.5
20	11.8
30	12.6
40	12.0
50	10.4
60	8.5
70	6.6
80	4.8
90	3.1
100	1.2

電解質：ジエチルメチルメトキシエチルアンモニウムテトラフルオロボレート

溶媒：プロピレンカーボネート

【0085】

【表 8】

濃度 (%)	電気伝導度 /mScm ⁻¹ (25°C)
0	0
10	10.0
20	14.1
30	15.4
38	15.0(飽和)
40	飽和
50	飽和
60	飽和
70	飽和
80	飽和
90	飽和
100	飽和

電解質: トリエチルメチルアンモニウムテトラフルオロボレート

溶媒: プロピレンカーボネート

【0086】

【表 9】

濃度 (%)	電気伝導度 /mScm ⁻¹ (25°C)
0	0
10	4.3
20	6.9
30	8.3
40	8.6
50	8.2
60	7.1
70	5.6
80	3.8
90	2.2
100	1.0

常温溶融塩：トリメチルヘキシルアンモニウムビストリフルオロメタンスルフォニル
イミド

混合溶媒：プロピレンカーボネート

【産業上の利用可能性】

【0087】

本発明の塩およびこれを含有した電解液は耐電圧、電気伝導性が良好であり、電気化学
デバイス用の電解質および電解液として好適である。

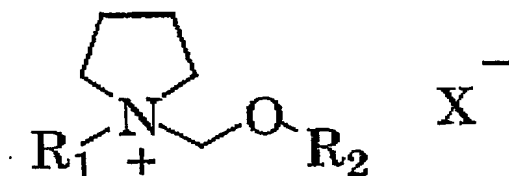
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐電圧、電気伝導性が良好であり、電気化学デバイス用の電解質および電解液として好適である電気化学デバイス用塩および電解液を提供すること。

【解決手段】 式 I で表され、融点が 50℃以下であることを特徴とする塩。X⁻ は含フッ素アニオン。

【化 1】



... (1)

(式中、R₁ は、炭素 1 から 4 の直鎖又は分岐のアルキル基を示し、R₂ は、メチル基あるいはエチル基を示す。X⁻ は、含フッ素アニオンを示す。)

【選択図】 無し

特願 2 0 0 3 - 2 7 0 2 2 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 6 2 8 4 7]

1. 変更年月日
[変更理由]

1 9 9 9 年 9 月 2 1 日

住所変更

住 所
氏 名

大阪府大阪市中央区淡路町 3 丁目 6 番 3 号 NMプラザ御堂筋
ステラケミファ株式会社

特願 2 0 0 3 - 2 7 0 2 2 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 0 2 0 6 0 3 0 6]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 1 0 月 1 5 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区大手通 3 丁目 2 番 2 7 号

氏 名

大塚化学株式会社